.;

FIRE RETARDING COMPOSITION

Publication number: JP54060354
Publication date: 1979-05-15

Inventor:

ROBAATO JIEI AKUSERUROODO

Applicant:

GEN ELECTRIC

Classification:

- international: C09K21/12; C07F9/6571; C08K5/49; C08K5/53;

C08K5/5357; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L25/00; C08L25/04; C08L33/00; C08L33/02; C08L51/00; C08L51/02; C08L71/00; C08L71/12; C08L71/00; C08L71/12; C09K21/00; C07F9/00; C08K5/00; C08L7/00; C08L23/00; C08L23/00; C08L25/00; C08L33/00; C08L51/00; C08L71/00; C08L71/00; C08K5/53;

C08L25/06; C08L71/04; C09K3/28

- European:

C07F9/6571L4; C08K5/5357; C08L25/04

Application number: JP19780108185 19780905 Priority number(s): US19770831056 19770906 Also published as:

入 NL7809098 (A) 入 GB2003888 (A) 入 FR2401956 (A1)

DE2836771 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP54060354

Abstract of corresponding document: GB2003888

Flame retardant compositions comprising a polyphenylene ether resin, a polystyrene resin and a cyclic phosphonate of formula where R is alkyl, aryl or alkyl aryl have excellent appearance and physical properties after molding. Especially useful is diphenyl pentaerythritol diphosphonate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩公開特許公報(A)

昭54-60354

DInt. Cl.2	識別記号	②日本分類	庁内整理番号	❸公開 □	昭和54年(19	79) 5 J	月1	5日
C 08 L 71/04		25(1) D 62	7823—4 J		to .			
C 08 K 5/53	ĊАЕ	25(1) C 311	7016—4 J	発明の数	• •			
C 08 L 25/06 //		25(1) A 261.4	7144—4 J	審查請	求 未請求			
C 09 K 3/28	103	95 A 02	7229—4H					
						(全	4	頁)

69火炎遅延性組成物

②特 願 昭53-108185

②出 願 昭53(1978)9月5日

優先権主張 図1977年9月6日 図米国(US)

@831056

⑦発 明 者 ロバート・ジエイ・アクセルロ

アメリカ合衆国ニユーヨーク州

グレンモント・サセツクス・ロ ード13番

⑪出 願 人 ゼネラル・エレクトリツク・カ ンパニイ

> アメリカ合衆国12305ニユーヨ ーク州スケネクタデイ・リバー ロード1番

個代 理 人 弁理士 生沼徳二

明細を

/ 発明の名称

火烧遅延性組成物

2. 特許請求の範囲

/(d)ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリスチレン樹脂を含む通常可燃性の組成物と、(b)式

$$\begin{array}{c|c}
O & O - CH_2 & CH_2 - O & O \\
H - P & C & CH_2 - O & P - H
\end{array}$$

(式中、 Rは炭素原子数 / ~ / 8 のアルキル、アリール又はアルカリール)の火炎 遅延剤化合物とからなる火炎遅延性組成物。

2. ポリフェニレンエーテル樹脂が式

$$\frac{1}{1} \left(\sum_{\mathbf{R}^1}^{\mathbf{R}^1} \mathbf{O} \right)_{\mathbf{n}}$$

で表わされ、式中にあつて、一単位の酸素エーテ ・ル原子が次の隣接単位のペンゼン核に結合され、

nが少なくとも 50 の正の整数であり、R¹は個々に水素、ハロゲン又は炭化水素 基、炭化水素オキシ基並びにハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも 2 個の炭素原子を有するハロ炭化水素基及びハロ炭化水素オキシ基から選ばれた第三級炭素原子を含まぬ / 価の管換基である特許請求の範囲第 / 項記載の組成物。

3. 各R¹が / ~ 6個の炭素原子を有するアルキルである特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4. 各R¹がメチルである特許請求の範囲第3項 記載の組成物。

5. ポリスチレン樹脂が成分(a) /00 重量部あたり 20 ~80 重量部ををす特許請求の範囲第/項乃至第4項記載の組成物。

6. ポリスチレン樹脂が式

$$\mathbb{R}^2 \mathbb{C} = \mathbb{C} \mathbb{H}_2$$

$$(\mathbb{Z})_p$$

(R²は水素、炭素原子数!~6のアルキル又はハ

ロゲンであり、 2 はビニル、ハロゲン又は低級アルキルであり、 p は 0 又はベンゼン核中の間換可能な水素原子の数に等しい整数である) で表わされる化合物から誘導された単位を少なくとも 25 メ有する特許請求の範囲第 / 項乃至第 5 項記載の組成物。

7. ポリスチレン樹脂がスチレンホモポリマー 樹脂である特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8. 成分(b)にあつて、Rがメチル、デシル又はフェニルである特許請求の範囲第/項乃至第7項 記載の組成物。

9. 成分(b)の量が成分(a)及び(b)を合わせた /00 重量部に対し、2~/0 重量部である特許請求の 範囲第/項乃至第8項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は火炎遅延性熱可塑性組成物、殊に、 ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂 及び環式ホスホネートを含む組成物に係わる。

ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリスチレン樹脂を含む組成物は成形用、押出、等に有用

重量部)が適当な使用量であり、樹脂 /*00* 部あたり *30* 部が好ましいと述べられている。

ことに、予想外に低い濃度に於いて、環式ホスホネート化合物独自でポリフェニレンエーテルとスチレン樹脂との組成物に対する、可塑化作用のない効果的な火炎遅延添加剤であることが判つた。 更に、かかる環式ホスホネート物質はこの組成物系に於ける火炎遅延性に於いてトリフェニルホスフェートと正に同等の効果があり、組成物に該重合体組成物自体にほぼ等しい衝撃抵抗を付与する。

本発明によつて提供される火炎遅延性組成物は次の成分よりなる。

(a)ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン樹脂とを含む通常可燃性の組成物、及び(b)式

$$R - P = CH_2 - CH_2 - R$$

$$CH_2 - O = R$$

$$CH_2 - O$$

(式中、Rは炭素原子数/~/8個のアルキル、

な工業用熱可塑物として周知である。 これ等組成物は例えば米国特許第3383435号に記載されている。

かかる組成物は特にポリスチレンが高い割合で存在すると通常可燃性であり、この可燃性を遅延するかなくすため芳香族ホスフェート化合物、例えば、トリフェニルホスフェートが便われている。 米国特許第3639506号の開示するところによると、トリフェニルホスフェートは物性を低下する傾向があるとされており、熱による歪みへの抵抗性を著しく低下せしめずに火炎遅延性を付与する為には芳香族ホスフェートと芳香族ハロゲン化合物を併用することが記述されている。

米国特許第3/4/032号では、ジアルキルベンタエリスリトールジホスホネートが合成樹脂に対する可塑剤並びに火炎遅延剤として一般的に勝れていると報告されている。 しかし、ここに開示されているところによれば、樹脂/00部につきこのホスホネート/0~60部(言い換えれば、両者の組合せ/00部につきホスホネート9./~37.5

アリール又はアルカリール)を有する火炎遅延に 効果的な量の化合物。

好ましい組成物に於けるポリフェニレンエー テル樹脂は次式を有する。

$$\mathbb{R}^1$$
 0

式中、一単位の酸素エーテル原子は次の隣接単位のベンゼン核に結合され、「は少なくとも 50 に等しい正の整数であり、そして、R¹は個々に、水累、ハロゲン、あるいは炭化水素基、炭化水素オキン基並びにハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも 2 個の炭素原子を有するハロ炭化水素 基及びハロ炭化水素オキン基から選ばれる第三 α 炭素原子を含まぬ / 価の置換基である。

特に好ましい樹脂ではR1は炭素原子 / ~ 6 個のアルキル、殊にメチルである。

特述される組成物では各R1は炭素原子数/~ 6のアルキルである。 成分(a)は上述の米国特許 第3383435号及びそとに引用されている他の参考 文献に教示されているところに従つて当業者によ つて製造できる。 又、これ等の物質は市販され てもいる。

好ましい組成物に包含されるものにあつては 又、それに含まれるポリスチレン樹脂は式

$$R^2C = CH_2$$

$$(Z)_p$$

の化合物から誘導された単位を少なくとも 25 重 置ま有しており、上記式中にあつて、R²は水素、 炭素原子数 / ~ 6 個のアルキル又はハロゲンであり、 2 はビニル、ハロゲン又は低級アルキルであり、 2 はビニル、ハロゲン又は低級アルキルであり、 そしてpは 0 かペンゼン核中の置換可能な水 素原子の数に等しい整数である。 好ましいこうしたポリスチレン樹脂になりえば水 なるものが包含される。 ホモポリマー例えばポリスチレン及びポリクロロスチレン、変性ポリス

好ましい。

環式ホスホネートは例えば以後に示す手法又は例えば米国特許3/4/032号の手法に則つて、当 業者によつて製造できる。

火炎遅延剤成分(b)の組成物(a)への添加の方法は重要でない。 しかし、好ましくは、かかる成分(b)をブレンドブレミックスの一部として加え、 このプレミックスを組成物に応じて 232~338 で(450~640 下)に押出温度を維持した押出機に通過させる。 押出機より出て来るストランドは冷却し、ペレットに切断し、望みの形に成形できる。

火炎遅延剤添加剤(b)の濃度は変動しらるが、 使われるポリスチレン樹脂の濃度及び個々特定のポリスチレン樹脂に大いに依存する。 ポリスチレン樹脂の濃度が低かつた かまり 可燃性でないなら低い濃度の火炎遅延剤が必要とされるのみである。 更に、高い含有量で燐を含む環式ホスホネートは低い量で使用できる。一般には、/~/の重量部の量で成分(b)を使用で チレン例えばゴム変性ポリスチレン(高衝撃ポリスチレン)、並びにスチレン含有共重合体類例えばスチレン・アクリロニトリルコポリマー(SAN)、スチレン・ブタジエンコポリマー、スチレンノエチレン・プロピレン・ブタジエンターポリマー(EPDM)、スチレン・無水マレイン酸コポリマー(SMA)、スチレン・アクリロニトリル・ロアルキルスチレンがエンターポリマー(ABS)、ポリαメチルスチレン、及びエチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンのコポリマー。

火炎遅延剤環式ホスホネートに包含される化合物にあつては、 R は炭素原子数約 / ~約 / 8 個の直鎖又は分枝鎖アルキル例をはメチル、 エチル、プロピル、イソプロピル、 n - デシル、 ヘキサデシル及びオクタデシル、 並びに炭素原子数 / 8 個までのアリール例をはマェニル、 ナフチルである。 環式ホスホネートに於ける R は好ま しくはメチル、デシルであり、特にフェニルであるのが

きる。 しかし、主たる利点を確保する為には、(a)及び(b)合計量の /00 重量部あたり単に 2 ~ /0 . 部使用すればよい。

慣用されている添加剤、例えば、補強剤、顔料、安定剤及び潤滑剤も従来通りの量にて含ませ うる。

A. 試験炎を適用する毎にその後 30 秒より 長い間火炎をあげて燃える試験片を全く含まない こと。

B. 5個の試験片よりなる各種に対し / 0 回 火炎を適用しても全火炎燃焼時間が 250秒を越えないこと。 10

20

2

15

20

C. 保持クランプまで達する火炎又は白熱燃 焼を伴なつて燃える試験片を含まぬこと。

D. 試験片の下 /2 インチ (305 m) の所に 置かれた乾燥した外科用脱脂綿を点火する炎焼粒 子を摘下する試験片を含まめこと。

E. 試験炎の2回目の除去の後に 60 秒を越 えて持続する白熱燃焼を伴なり試験片を含まぬと ٤.

実施例 /~3

ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン 樹脂及び式

$$R - P$$
 $O - CH_2$
 $CH_2 - O$
 $P - F$
 $O - CH_3 - O$

の現式ホスホネートを含んだ組成物を予備配合し、 277℃で押し出し、成形用小粒に切断する。 粒 状物を 85 g (3 オンス) の Newbury 射出成形機 中にて260 C (シリンダ温度)及び82 C (型温 度)で射出成形した。 とれ等並びに比較例に対

する物性及び燃焼試験の結果を次の表に示す。

表 ポリフェニレンエーテル、スチレン樹 脂及び取式ホスホネートを含む組成物

組成		舆	施	例	
(/00 部あたりの重量部)				· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	/	2	3	<i>3</i> A*	<i>3</i> B*
ポリ(2,6 - ジメチル -	35	35	35	35	35
/,4-フェニレン) エー					
テル ^(a)				·	
ポリスチレン樹脂	65	65	65	65	65
環式 ホスホネート					
$R = CH_3^{(c)}$	2.5	-	_	_	
$R = C_{10}H_{21}^{(d)}$	-	5.5		-	-
$R = C_6 H_5^{(e)}$	-	-	4./	_	
トリフェニルホスホ	-	_	. —	7.0	-
ネート ^(f)					

18.7 Kg/cd/に於ける (240) /// 109 加熱歪温度 (F) C 116 ノッチ付アイゾット衝 22.3 - 23.4 25.0 19.6 撃Kg/cm (ft.lbs/in)(4./) ガー」ナー衝撃 **- (90) 196 196 127**

cm - Kg (in - lbs) 104 /、500 秒での融解粘度 /630 /400 - /550

V-/ V-/ V-/ V-/

伙 쎺

対照例

UL 94 等級

- PPU樹脂(ゼネラル・エレクトリック・カ ンパニイ)
- FG834 ゴム変性ポリスチレン(Foster Grant Co.)
- c Weston Chemical Corp. からの試料
- 米国特許第3/4/032号に開示。
- 後記に記載の手順

従来の可塑化作用を発揮する火炎遅延剤

0~5℃に冷却した、アセトン/トリエチル アミン400 ml中にペンタエリスリトール40.85g を懸濁した懸濁液にフェニルホスホン酸ジクロリ ド//6.95 8 を加える。 添加を十分に速くして 反応温度を 10 ℃以下に維持する。 粘稠物を攪 拌し/5~20 分間 25 ℃に温め、 / 3 時間 凝流さ せ、冷却し、沪過し、そして沪過後のケーキを吸 引乾燥する。 次いで、再結晶後の触点が268~ 270 ℃の生成物が 69.3 もの収率で得られる。

に相当する分析値を有する。

この生成物は式

対応物質類を米国特許第3/4/032号の手順に 従つて調製できる。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック観 代 理.人(7630)生 組 値 二

実施例 4 ·